

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-200711  
(P2002-200711A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	A 2 H 0 4 8
C 0 8 J 7/04	CFD	C 0 8 J 7/04	CFD Z 4 F 0 0 6
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 F 1 0 0
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 H 0 5 6
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L 4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-400914(P2000-400914)

(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72)発明者 桑原 真

千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清

紡績株式会社研究開発センター内

(74)代理人 100091247

弁理士 小林 雅人 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 近赤外線吸収材料

(57)【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、近赤外線吸収に加え、画像を不鮮明にするオレンジ光(550~620nm領域)のみを選択的に吸収すると共に、他の可視光領域はほとんど吸収しないようにすることにより、画像を鮮明にし、同時に耐候・耐久性に優れた近赤外線吸収材料を提供する。

【解決手段】 本発明の近赤外線吸収材料は、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素と550~620nmを選択的に吸収する色素とを含有する透明樹脂塗膜を形成してなることを特徴とするか、又は、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素を含有する透明樹脂塗膜と、550~620nmを選択的に吸収する色素を含有する粘着剤層とを、該粘着剤層が最外層となるように形成してなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

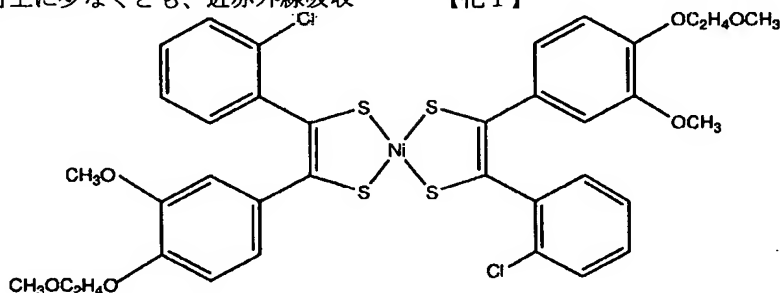
【請求項 1】 透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素と 550～620 nm を選択的に吸収する色素とを含有する透明樹脂塗膜を形成してなることを特徴とする近赤外線吸収材料。

【請求項 2】 透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収

色素を含有する透明樹脂塗膜と、550～620 nm を選択的に吸収する色素を含有する粘着剤層とを、該粘着剤層が最外層となるように形成してなることを特徴とする近赤外線吸収材料。

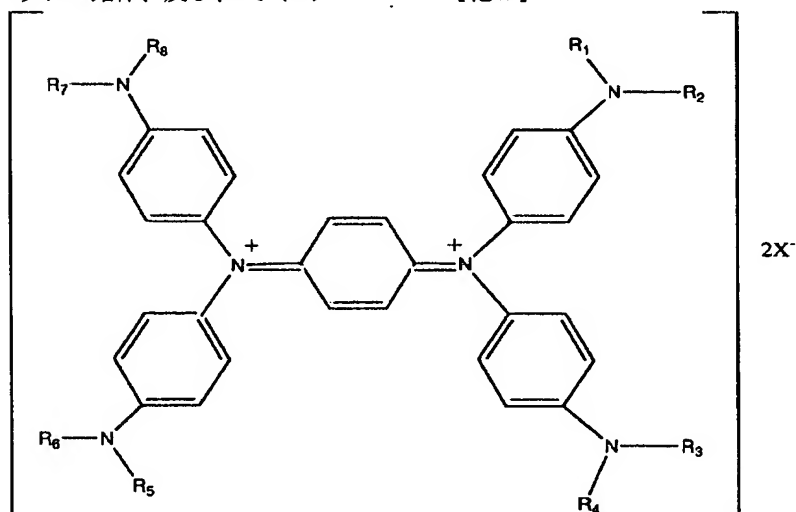
【請求項 3】 上記近赤外線吸収色素が、式 (1)

【化 1】



で表されるジチオールニッケル錯体、及び、式 (2)

【化 2】

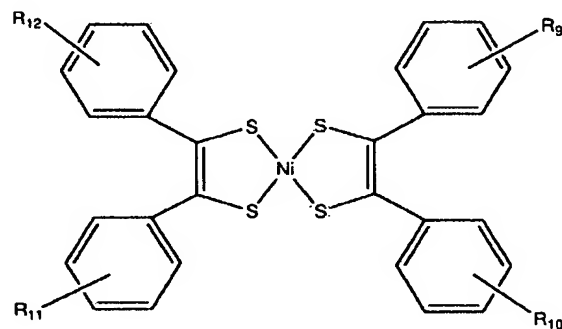


(式中、R<sub>1</sub>乃至R<sub>8</sub>は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 乃至 12 のアルキル基又は炭素数 6 乃至 12 のアリール基を、X は S b F<sub>6</sub><sup>-</sup>、C l O<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やハロゲンイオンに代表される陰イオンをそれぞれ表す。) で表されるジイモニウム化合物の少なくとも 1 種以上である請求項 1 又は 2 に記載の近赤外線吸収材料。

【請求項 4】 更に、式 (3)

【化 3】

40



(式中、R<sub>9</sub>乃至R<sub>12</sub>は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基或いはハロゲン原子をそれぞれ表す。) で表されるジチオールニッケル錯体の少なくとも 1 種以上を添加してなる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の近赤外線吸収材料。

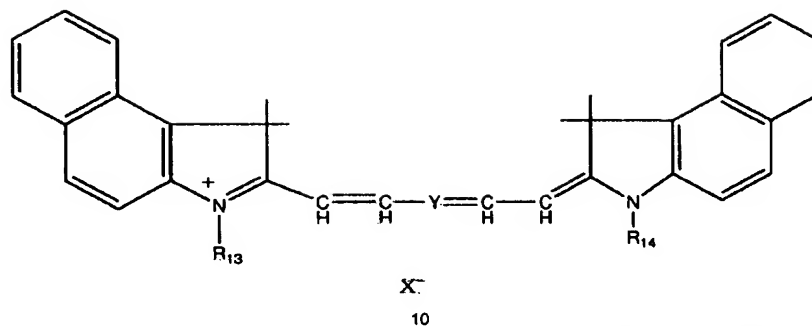
50

【請求項 5】 更に、式 (4)

3

4

## 【化 4】

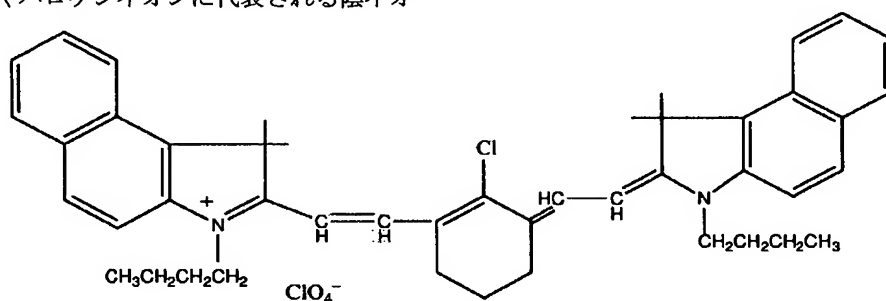


(式中、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 乃至 12 のアルキル基又は炭素数 6 乃至 12 のアリール基、アルケニル基、アラルキル基或いはアルキニル基を、 $Y$  は硫黄原子又はメチン基若しくはクロロシクロヘキセン基を、 $X$  は  $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$  やハロゲンイオンに代表される陰イオ

ンをそれぞれ表す。) で表されるポリメチン色素の少なくとも 1 種以上を添加してなる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の近赤外吸収材料。

【請求項 6】 ポリメチン色素が式 (5)

## 【化 5】

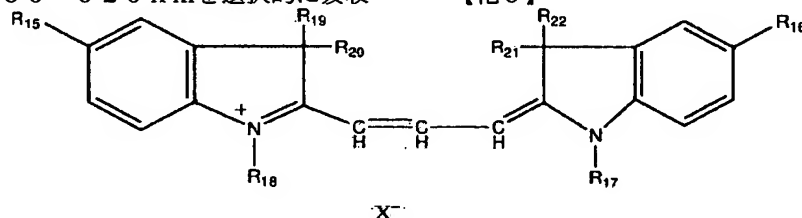


で表されるものである請求 5 に記載の近赤外吸収材料。

【請求項 7】 上記 550 ~ 620 nm を選択的に吸収

する色素が、式 (6)

## 【化 6】

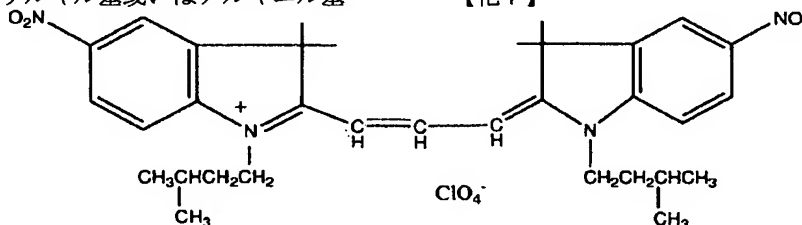


(式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$  及び  $R_{19}$  乃至  $R_{22}$  は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 乃至 12 のアルキル基又はアルコキシ基或いはアミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基を、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 乃至 12 のアルキル基又は炭素数 6 乃至 12 のアリール基、アルケニル基、アラルキル基或いはアルキニル基

を、 $X$  は  $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$  やハロゲンイオンに代表される陰イオンをそれぞれ表す。) で表されるシアニン色素の少なくとも 1 種以上である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の近赤外吸収材料。

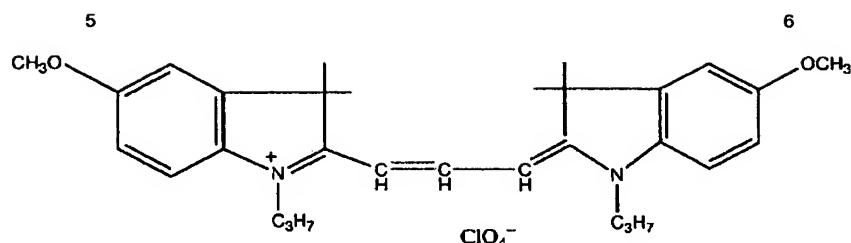
【請求項 8】 上記 550 ~ 620 nm を選択的に吸収する色素が、式 (7)

## 【化 7】



又は、式 (8)

## 【化 8】



で表されるものの1種以上である請求7に記載の近赤外吸収材料。

【請求項9】 上記透明基材が、ポリカーボネイト及びポリアリレート的一方或いは双方よりなるものである請求項1又は2に記載の近赤外吸収材料。

【請求項10】 上記透明基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート若しくはシクロオレフィンの一種類又は二種類以上よりなるものである請求項1又は2に記載の近赤外吸収材料。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載の近赤外吸収材料を使用してなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用のフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近赤外吸収材料に関するものである。

【0002】近年になって、プラズマディスプレイパネルの開発が盛んに行われ、製品としても市場に提供されるようになったが、このプラズマディスプレイからは、原理的にも明らかなようにプラズマ放電の際に近赤外線が発生し、この近赤外線が、家電用テレビ、クーラー、ビデオデッキ等の電子機器のリモートコントロールシステムが使用する近赤外線と近似するため、プラズマディスプレイは近傍のこれらの電子機器の誤動作を誘発することが問題となっているため、その前面板として、近赤外領域である800nm～1000nm、特に850～1000nmの領域を吸収して遮蔽する近赤外吸収フィルターが配されることが多い。

【0003】上記近赤外吸収フィルターは、従来より様々な態様のものが製造されているが、特に最近になって、従来の近赤外線吸収に加えて、画像を不鮮明にするオレンジ光（550～620nm領域）のみを選択的に吸収すると共に、他の可視光領域はほとんど吸収しないようにして、画像を鮮明にするように構成した近赤外吸収フィルターも提案されている。

【0004】例えば、特開2000-252420号及び特開2000-275432号公報には、プラズマディスプレイパネルを含む画像表示装置の前面板であって、透明基材上に反射防止層、電磁液シール層、近赤外吸収層及び560乃至620nm波長光の吸収層を積層したものが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開2000-252420号公報の画像表示用前面板では、

560乃至620nm波長光の吸収層をゼラチンに吸収色素を分散することにより形成しているが、水溶性ゼラチンを使用しているため、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びポリオレフィン等に対しては、塗膜がはじいてしまい、このままでは均一な塗膜形成ができず、加えて、ゼラチン中では熱、湿度などにより近赤外吸収色素が分解されやすく、従って耐候・耐久性が低いという難点があった。

【0006】又、特開2000-275432号公報では、560乃至620nm波長光の吸収層をPMMA樹脂に分散することにより画像表示用前面板を形成しているが、この場合も熱、湿度などにより近赤外吸収色素が分解されやすく、従って耐候・耐久性が低いという難点があった。

【0007】本発明は、上記のような従来技術の難点を解消し、近赤外線吸収に加え、画像を不鮮明にするオレンジ光（550～620nm領域）のみを選択的に吸収すると共に、他の可視光領域はほとんど吸収しないようにすることにより、画像を鮮明にし、同時に耐候・耐久性に優れた近赤外線吸収材料を提供することを目的としてなされた。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明が採用した近赤外線吸収材料の構成は、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素と550～620nmを選択的に吸収する色素とを含有する透明樹脂塗膜を形成してなることを特徴とするか、又は、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素を含有する透明樹脂塗膜と、550～620nmを選択的に吸収する色素を含有する粘着剤層とを、該粘着剤層が最外層となるように形成してなることを特徴とする。

【0009】

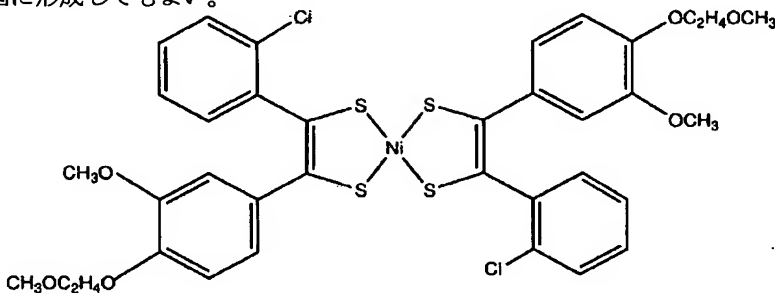
【発明の実施の態様】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明の近赤外線吸収材料における透明基材としては、その表面に透明樹脂塗膜を形成することが出来ればよく、特に限定されないが、ポリカーボネイト及びポリアリレート的一方或いは双方よりなるものであることが後述する色素の安定性の面から好ましい。

【0011】又、上記透明基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート若しくはポリシクロオレフィンの一種類又は二種類以上よりなるものであっても良く、これらを使用した場合、高い耐溶剤性及び耐熱安定性を示し、特にポリエチレンナフタレート若し

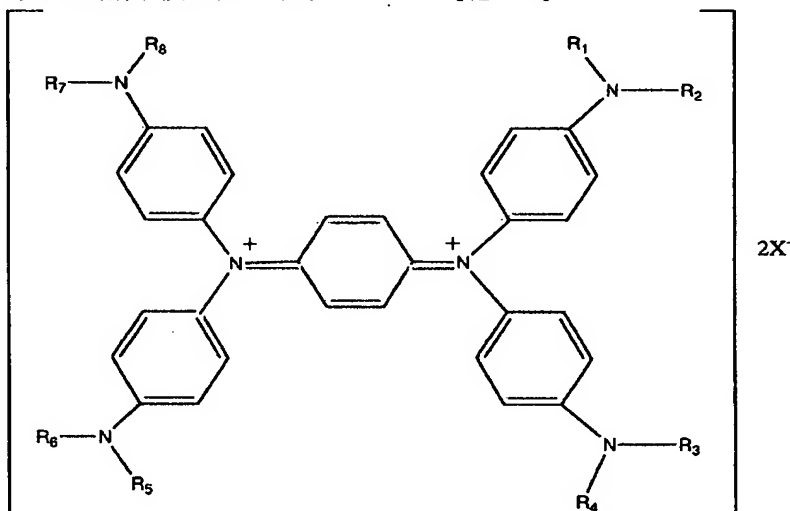
くはシクロオレフィンを使用した場合、ガラスその他の透明基材に貼り付けたときの干渉縞が発生しにくい。

【0012】本発明の近赤外線吸収材料は、上記透明基材上に、少なくとも、近赤外線吸収色素と550～620nmを選択的に吸収する色素とを含有する透明樹脂塗膜を形成してなるものであるが、近赤外線吸収色素を含有する透明樹脂塗膜と、550～620nmを選択的に吸収する色素を含有する粘着剤層とを、該粘着剤層が最外層となるように、別個に形成してもよい。



で表されるジチオールニッケル錯体、及び、式(2)

【化10】



で表されるジイモニウム化合物の少なくとも1種以上を挙げることができる。

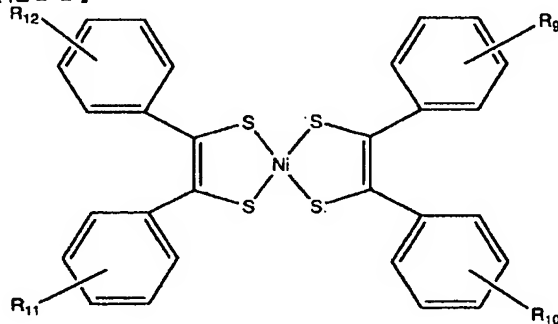
【0015】尚、上記ジイモニウム化合物の式中、R<sub>1</sub>乃至R<sub>8</sub>は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数1乃至12のアルキル基又は炭素数6乃至12のアリール基を、XはSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やハロゲンイオンに代表される陰イオンをそれぞれ表している。

【0016】又、上記近赤外線吸収色素の上記透明樹脂塗膜に対する添加量としては、上記透明樹脂分に対し、0.001重量%乃至50重量%という範囲を例示することができる。上記近赤外線吸収色素の添加量が0.001重量%をあまりに下回ると、近赤外の吸収能が弱くなり、又、50重量%を超えると、当該色素の析出が見られたり、当該色素の分解や劣化等により吸収波長領域が

変化し、いずれの場合も求められる特性を満たすことができなくなってしまう。

【0017】本発明の近赤外線吸収材料で使用する上記近赤外線吸収色素には、更に、式(3)

【化11】

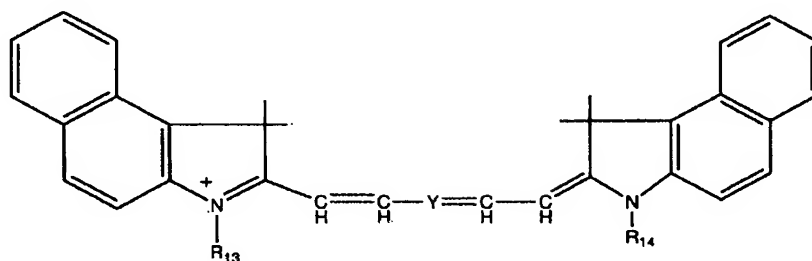
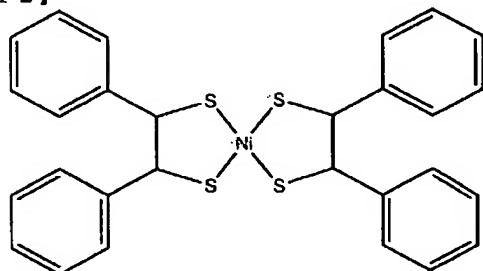


で表されるジチオールニッケル錯体の少なくとも1種以上を添加して〔目的〕ようにしてもよい。

【0018】尚、ジチオールニッケル錯体の式中、 $R_9$  乃至  $R_{12}$  は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数1乃至4のアルキレン基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基或いはハロゲン原子をそれぞれ表している。

【0019】又、上記ジチオールニッケル錯体の中でも、式(9)

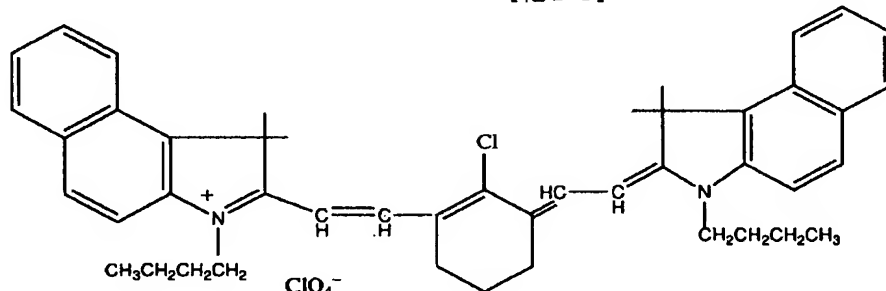
【化12】



$X^-$

で表されるポリメチン色素の少なくとも1種以上を添加して、近赤外領域の特定波長のみを選択的に大きく吸収できるようにしてもよい。

【0021】尚、上記ポリメチン色素の式中、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数1乃至12のアルキル基又は炭素数6乃至12のアリール基、アルケニル基、アラルキル基或いはアルキニル基を、Yは硫黄原子又はメチン基若しくはクロシクロヘキセン基を、Xは  $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$  やハロゲンイオンに代表される陰イオンをそれぞれ表している。



で表されるものを挙げることができる。

【0024】一方、本発明の近赤外線吸収材料で使用する上記550~620nmを選択的に吸収する色素とし

で表されるジチオールニッケル錯体が、特に吸収特性の面から好ましく、又、その添加量としては、上記透明樹脂分に対し、0.001重量%乃至100重量%という範囲を例示することができる。上記ジチオールニッケル錯体の添加量が0.001重量%をあまりに下回ると、近赤外の吸収能が弱くなり、又、100重量%を超えると、当該色素の析出が見られたり、当該色素の分解や劣化等により吸収波長領域が変化し、いずれの場合も求められる特性を満たすことができなくなってしまう。

10 【0020】本発明の近赤外線吸収材料で使用する上記近赤外吸収色素には、更に又、式(4)

【化13】

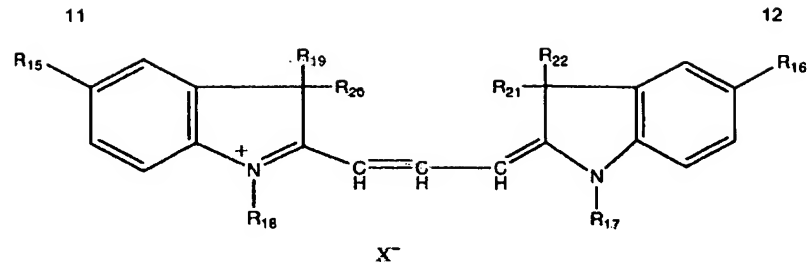
【0022】又、上記ポリメチン色素の添加量としては、上記透明樹脂分に対し、0.001重量%乃至50重量%という範囲を例示することができる。上記ポリメチン色素の添加量が0.001重量%をあまりに下回ると、近赤外の吸収能が弱くなり、又、50重量%を超えると、当該色素の析出が見られたり、当該色素の分解や劣化等により吸収波長領域が変化し、いずれの場合も求められる特性を満たすことができなくなってしまう。

【0023】上記ポリメチン色素としては、具体的には、式(5)

【化14】

ては、例えば、式(6)

【化15】



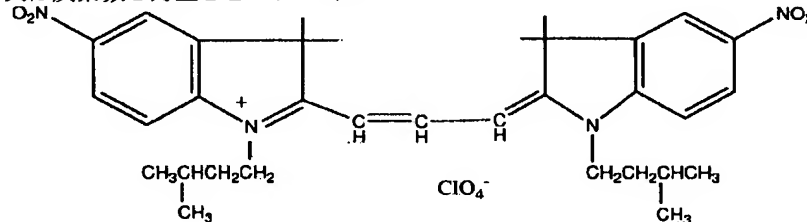
で表されるシアニン色素の少なくとも1種以上を挙げることができる。

【0025】尚、上記シアニン色素の式中、R15、R16及びR19乃至R22は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数1乃至12のアルキル基又はアルコキシ基或いはアミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基を、R17及びR18は同一或いはそれぞれ異なってもよく、水素原子又は炭素数1乃至12のアルキル

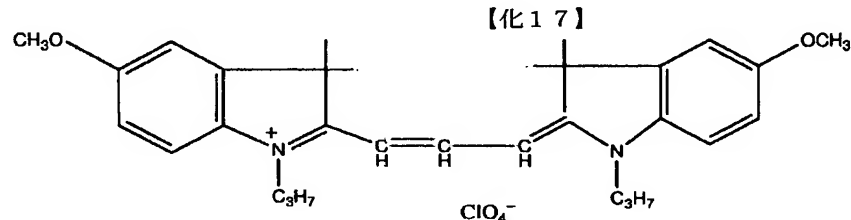
基又は炭素数6乃至12のアリール基、アルケニル基、アラルキル基或いはアルキニル基を、Xは $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ やハロゲンイオンに代表される陰イオンをそれぞれ表している。

【0026】上記550～620nmを選択的に吸収する色素としては、具体的には、式(7)

【化16】



又は、式(8)



【化17】

で表されるシアニン色素の少なくとも1種以上を挙げることができる。

【0027】又、上記550nm～620nmを選択的に吸収する色素は、上記粘着剤層又は透明樹脂塗膜若しくは粘着剤層と透明樹脂塗膜の両方に添加する事ができ、その上記粘着剤層又は透明樹脂塗膜に添加する添加量としては、例えば、上記粘着剤若しくは上記透明樹脂に対して0.0001重量%乃至50重量%という範囲を挙げることができ、更に好ましくは適量吸収範囲として0.0002重量%乃至20重量%を挙げることができる。

【0028】上記透明基材に対する透明樹脂塗膜の形成方法としては、特に限定されないが、例えば上記近赤外線吸収色素及び上記550nm～620nmを選択的に吸収する色素及び透明樹脂を、これらと相溶する有機溶媒に溶解し、ロールコーター、ダイコーター、グラビアコーター等を用いて塗布した後、溶媒を常温若しくは送風、送風加熱、遠赤外加熱、電磁波加熱等の単独若しくは併用により蒸発、乾燥させる方法を挙げることができる。

【0029】又、粘着材層の形成方法としては、特に限

定されないが、例えば上記近赤外線吸収色素及び上記550nm～620nmを選択的に吸収する色素及び透明樹脂を、これらと相溶する有機溶媒に溶解し、ロールコーター、ダイコーター、グラビアコーター等を用いて剥離用フィルムに塗布した後、溶媒を常温若しくは送風、送風加熱、遠赤外加熱、電磁波加熱等の単独若しくは併用により蒸発、乾燥させ、透明基材にラミネートする方法を挙げることができる。

【0030】上記粘着層は、上記透明樹脂塗膜層の上、若しくは、透明基材を介した反対側に形成することにより、最外層とすることができる。

【0031】上記透明樹脂層の厚さは、0.1μm～30μm、好ましくは0.5μm～15μmがよく、又、粘着剤層の厚さは、0.1μm～50μmが好ましい。

【0032】これら近赤外線吸収材料を使用したプラズマディスプレイパネル用フィルターは、近赤外線吸収材料の他に、反射防止性、防眩性、反射防止防眩性、帯電防止性、アンチニュートンリング性、ガスバリア性、ハードコート性、防汚性等の層及び透明導電膜、若しくは幾何学的模様金属パターンである電磁波シールド材層と、何ら接着粘着剤を使わずに、若しくは粘着層、接着フィ

ルム又はその両方を介して、熱圧着プレス機またはラミネータにて積層して形成することができる。

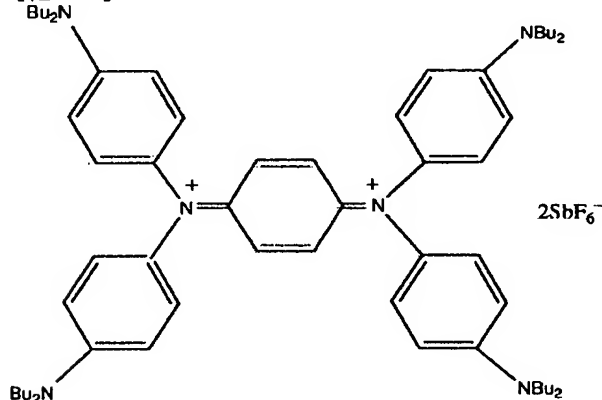
### 【0033】

【実施例】以下に本発明を製造例、実施例及び比較例により詳細に説明する。

### 【0034】実施例1

1, 3 ジオキソラン 100 重量部に、ポリカーボネイト（パンライト L1250Z [商品名、帝人化成製]）樹脂 18 重量部、及び、前記式（1）で表されるジチオールニッケル錯体 0.07 重量部、式（9）で表されるジチオールニッケル錯体 0.2 重量部、式（10）

### 【化18】



で表されるジイモニウム化合物色素 0.2 重量部及び前記式（7）で表されるシアニン化合物色素 0.008 重量部を溶解し、隙間寸法 100 μm のバーコーター（ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0035】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図1に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

### 【0036】実施例2

1, 3 ジオキソラン 100 重量部に、ポリカーボネイト（パンライト L1250Z [商品名、帝人化成製]）樹脂 18 重量部、及び、前記式（1）で表されるジチオールニッケル錯体 0.07 重量部、前記式（9）で表されるジチオールニッケル錯体 0.2 重量部、前記式（10）で表されるジイモニウム化合物色素 0.2 重量部及

び前記式（8）で表されるシアニン化合物色素 0.02 重量部を溶解し、隙間寸法 100 μm のバーコーター

（ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0037】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図2に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

### 【0038】実施例3

1, 3 ジオキソラン 100 重量部に、ポリカーボネイト（パンライト L1250Z [商品名、帝人化成製]）樹脂 18 重量部、及び、前記式（1）で表されるジチオールニッケル錯体 0.07 重量部、前記式（9）で表されるジチオールニッケル錯体 0.2 重量部、前記式（10）で表されるジイモニウム化合物色素 0.2 重量部及び前記式（6）で表されるシアニン化合物色素 0.016 重量部を溶解し、隙間寸法 100 μm のバーコーター（ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0039】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図3に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

### 【0040】実施例4

ジクロロメタン 100 重量部に、ポリアリレート（U ポリマー D パウダー [商品名 ユニチカ製]）樹脂 10 重量部、及び、前記式（1）で表されるジチオールニッケル錯体 0.03 重量部、前記式（9）で表されるジチオールニッケル錯体 0.9 重量部、前記式（10）で表されるジイモニウム化合物色素 0.13 重量部及び前記式



(7) で表されるシアニン化合物色素 0.075 重量部を溶解し、隙間寸法 100  $\mu\text{m}$  のバーコーター (ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]) を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0041】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図4に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

#### 【0042】実施例5

ジクロロメタン100重量部に、ポリアリレート (Uポリマー Dパウダー [商品名ユニチカ製]) 樹脂10重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0.03重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0.9重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0.13重量部及び前記式(8)で表されるシアニン化合物色素0.014重量部を溶解し、隙間寸法 100  $\mu\text{m}$  のバーコーター (ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]) を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0043】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図5に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

#### 【0044】実施例6

ジクロロメタン100重量部に、ポリアリレート (Uポリマー Dパウダー [商品名ユニチカ製]) 樹脂10重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0.03重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0.9重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0.13重量部及び前記式

(6) で表されるシアニン化合物色素 0.012 重量部を溶解し、隙間寸法 100  $\mu\text{m}$  のバーコーター (ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]) を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0045】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図6に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

#### 【0046】実施例7

1, 3 ジオキソラン100重量部に、ポリカーボネイト (パンライト L1250Z [商品名、帝人化成製]) 樹脂18重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0.07重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0.2重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0.2重量部、前記式(5)で表されるポリメチン化合物色素0.03重量部及び前記式(7)で表されるシアニン化合物色素0.015重量部を溶解し、隙間寸法 100  $\mu\text{m}$  のバーコーター (ドクターブレード YD-2 型 [商品名、ヨシミツ精機製]) を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0047】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図7に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、550～620 nm のオレンジ光領域及び850乃至1000 nm の近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好である。又、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDP フィルターとして十分な長期耐熱性を有している。

#### 【0048】実施例8

1, 3 ジオキソラン100重量部に、ポリカーボネイト (パンライト L1250Z [商品名、帝人化成製]) 樹脂18重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0.07重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0.2重量部、前記式(1

0) で表されるジイモニウム化合物色素0. 2重量部、前記式(5)で表されるポリメチン化合物色素0. 03重量部及び前記式(7)で表されるシアニン化合物色素0. 015重量部を溶解し、隙間寸法100 $\mu$ mのバーコーター(ドクターブレードYD-2型[商品名、ヨシミツ精機製])を用いてポリエチレンナフタレート上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0049】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトル、及び、透過色度測定結果は実施例7のそれらとほぼ同様であった。分光スペクトルのチャートからは、550~620nmのオレンジ光領域及び850乃至1000nmの近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好であることと、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDPフィルターとして十分な長期耐熱性を有していることがわかった。

【0050】又、200mm×200mmサイズに切り取ったこのフィルムを、200mm×200mm×2

(厚さ)mmサイズのガラス板、透明アクリル樹脂板及び透明ポリカーボネイト板に、熱プレス法にて貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。更に、上記サイズのフィルムと上記透明板の間に溶融性粘着フィルムをはさみ、熱プレス法にて貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。加えて、上記サイズのフィルムに粘着剤をラミネートし、上記透明板に貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。

#### 【0051】実施例9

1, 3ジオキソラン100重量部に、ポリカーボネイト(パンライトL1250Z[商品名、帝人化成製])樹脂18重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0. 07重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0. 2重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0. 2重量部、前記式(5)で表されるポリメチン化合物色素0. 03重量部及び前記式(7)で表されるシアニン化合物色素0. 015重量部を溶解し、隙間寸法100 $\mu$ mのバーコーター(ドクターブレードYD-2型[商品名、ヨシミツ精機製])を用いてポリシクロオレフィンフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。このようにして形成した塗膜は、はじき等が無く、十分に均一だった。

【0052】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトル、及び、透過色度測定結果は実施例7のそれらとほぼ同様であった。分光スペクトルのチャートからは、550~620nmのオレンジ

光領域及び850乃至1000nmの近赤外領域が十分遮蔽されており、可視光透過率も良好であることと、500時間の耐熱試験後でも色素の分解が抑えられており、スペクトルにはほとんど変化が見られず、加えて、色度の変化もほとんど見られず、PDPフィルターとして十分な長期耐熱性を有していることがわかった。

【0053】又、200mm×200mmサイズに切り取ったこのフィルムを、200mm×200mm×2

(厚さ)mmサイズのガラス板、透明アクリル樹脂板及び透明ポリカーボネイト板に、熱プレス法にて貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。更に、上記サイズのフィルムと上記透明板の間に溶融性粘着フィルムをはさみ、熱プレス法にて貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。加えて、上記サイズのフィルムに粘着剤をラミネートし、上記透明板に貼り付けたところ干渉縞は発生しなかった。

#### 【0054】比較例1

ジクロロメタン100重量部に、ポリメタクリル酸メチル(アクリペット[商品名三菱レイヨン製])樹脂22. 2重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0. 07重量部、前記式(9)で表されるジチオールニッケル錯体0. 2重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0. 27重量部及び前記式(7)で表されるシアニン化合物色素0. 0075重量部を溶解し、隙間寸法100 $\mu$ mのバーコーター(ドクターブレードYD-2型[商品名、ヨシミツ精機製])を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。

【0055】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図8に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、500時間の耐熱試験後では、色素の分解により特に900nm以上の吸収が弱くなっており、加えて、色度の変化が大きい。

#### 【0056】比較例2

ジクロロメタン100重量部に、ポリメタクリル酸メチル(アクリペット[商品名三菱レイヨン製])樹脂22. 2重量部、及び、前記式(1)で表されるジチオールニッケル錯体0. 07重量部、前記式(10)で表されるジチオールニッケル錯体0. 2重量部、前記式(10)で表されるジイモニウム化合物色素0. 27重量部及び前記式(8)で表されるシアニン化合物色素0. 0014重量部を溶解し、隙間寸法100 $\mu$ mのバーコーター(ドクターブレードYD-2型[商品名、ヨシミツ精機製])を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。

【0057】更に、このフィルムについて90℃、500

0時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図9に、透過色度測定結果を表1に示す。分光スペクトルのチャートから分かるように、500時間の耐熱試験後では、色素の分解により特に900nm以上の吸収が弱くなっており、加えて、色度の変化が大きい。

#### 【0058】比較例3

ジクロロメタン100重量部に、ポリメタクリル酸メチル（アクリペット〔商品名三菱レイヨン製〕）樹脂22.2重量部、及び、前記式（1）で表されるジチオールニッケル錯体0.07重量部、前記式（9）で表されるジチオールニッケル錯体0.2重量部、前記式（10）で表されるジイモニウム化合物色素0.27重量部及び前記式（6）で表されるシアニン化合物色素0.012重量部を溶解し、隙間寸法100μmのバーコーター（ドクターブレードYD-2型〔商品名、ヨシミツ精機製〕）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料と

してのフィルムを得た。

【0059】更に、このフィルムについて90℃、500時間の耐熱試験を行った。このフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルを図10に、透過色度測定結果を表1に示す。チャートから分かるように、500時間の耐熱試験後では、色素の分解により特に900nm以上の吸収が弱くなっており、加えて、色度の変化が大きい。

#### 【0060】比較例4

20重量%ゼラチン水溶液を隙間寸法100μmのバーコーター（ドクターブレードYD-2型〔商品名、ヨシミツ精機製〕）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト法にて塗膜したが、はじいてしまい、均一な塗膜が得られなかった。

【0061】又、式（1）、式（7）、式（8）、式（9）、式（10）の色素は水に不溶だった。

#### 【0062】

【表1】

		Y	x	y	Δx	Δy
実施例1	0時間	67.14	0.3028	0.3148		
	500時間	67.02	0.3028	0.3148	0	0.0001
実施例2	0時間	70.04	0.3011	0.3023		
	500時間	69.94	0.3009	0.3024	-0.0002	0.0001
実施例3	0時間	64.99	0.2978	0.3194		
	500時間	65.52	0.2982	0.3199	0.0004	0.0005
実施例4	0時間	79.11	0.3068	0.3186		
	500時間	79.34	0.3072	0.3191	0.0004	0.0005
実施例5	0時間	67.51	0.2964	0.2982		
	500時間	67.72	0.2970	0.2988	0.0006	0.0006
実施例6	0時間	35.90	0.2135	0.2227		
	500時間	35.77	0.2139	0.2233	0.0004	0.0005
実施例7	0時間	65.26	0.3024	0.3176		
	500時間	65.51	0.3028	0.3183	0.0004	0.0007
比較例1	0時間	62.36	0.3044	0.3142		
	500時間	62.94	0.3111	0.3272	0.0067	0.0130
比較例2	0時間	48.52	0.2914	0.2733		
	500時間	49.11	0.2986	0.2855	0.0072	0.0122
比較例3	0時間	66.27	0.3057	0.3253		
	500時間	66.33	0.3121	0.3389	0.0064	0.0316

#### 【0063】

【発明の効果】以上の実施例及び比較例から明らかなように、本発明の近赤外吸収材料は、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素と550～620nmを選択的に吸収する色素とを含有する透明樹脂塗膜を形成してなるから、550～620nm領域のオレンジ光を選択的に、吸収することができ、このため、プラズマディスプレイパネル等から必要なRGB光を取出せるようになって色純度の向上を図ることができる。

【0064】換言すれば、本発明の近赤外吸収材料ではオレンジ光が吸収されるため、プラズマディスプレイパネル等の画像が鮮明になるのである。

【0065】又、本発明の近赤外吸収材料は、耐候性

（耐熱、耐湿、耐久）性が従来技術によるものと比べてもこの点は遥かに高いという優れたものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図2】実施例2で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図3】実施例3で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図4】実施例4で得られた近赤外吸収材料としてのフ

イルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図 5】実施例 5 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図 6】実施例 6 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図 7】実施例 7 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルで

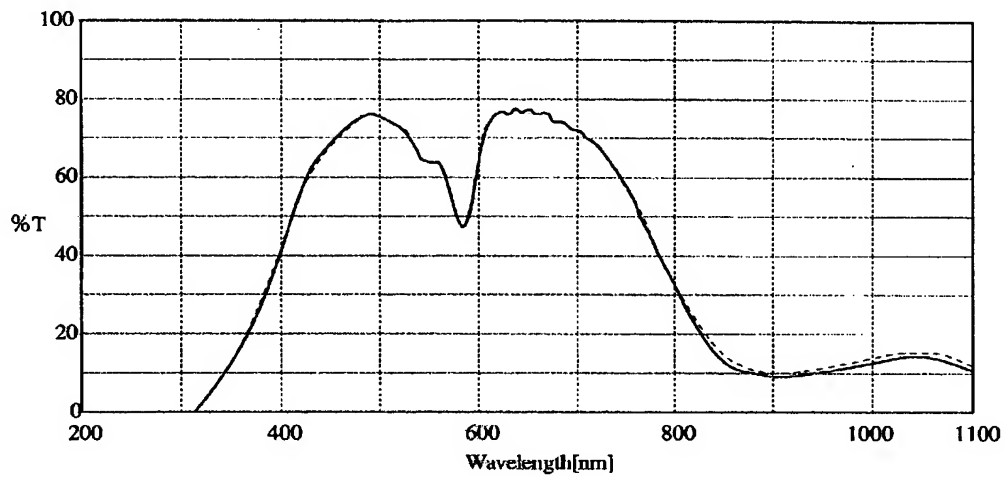
ある。

【図 8】比較例 1 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

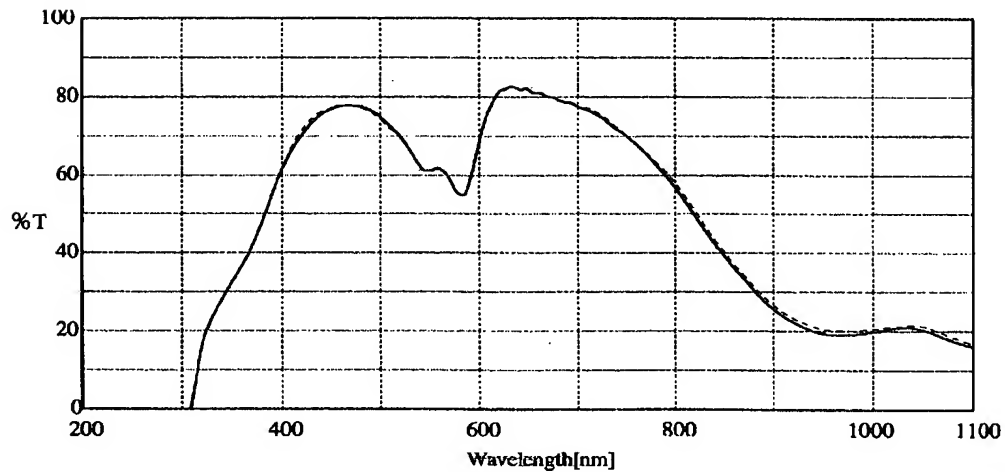
【図 9】比較例 2 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

【図 10】比較例 3 で得られた近赤外吸収材料としてのフィルムの耐熱試験前及び耐熱試験後の分光スペクトルである。

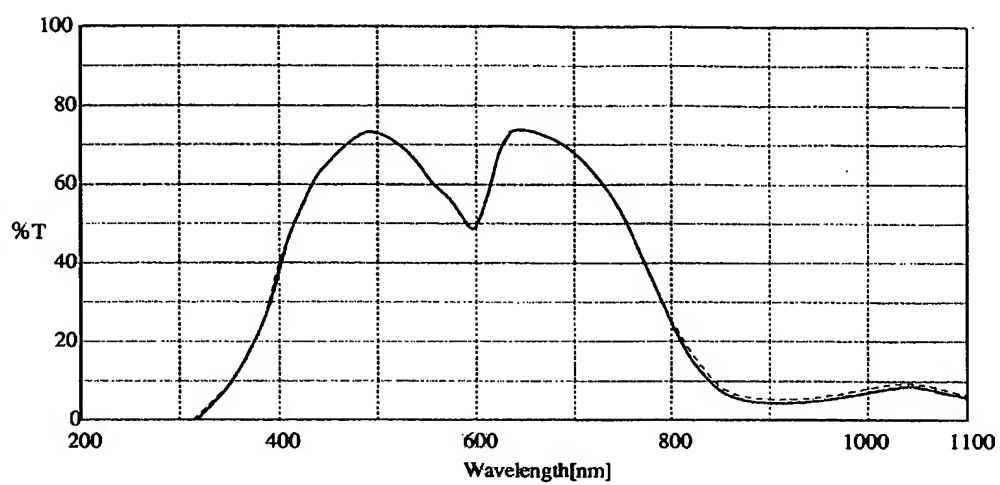
【図 1】



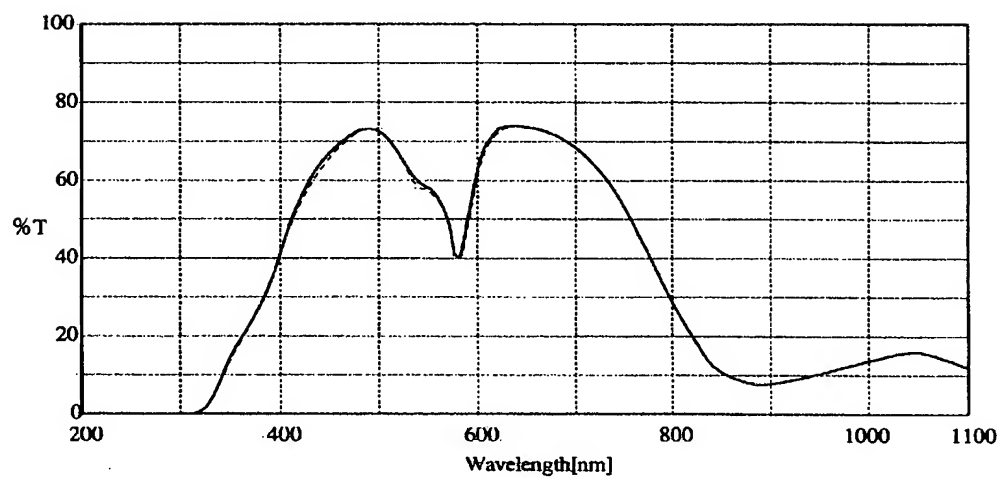
【図 2】



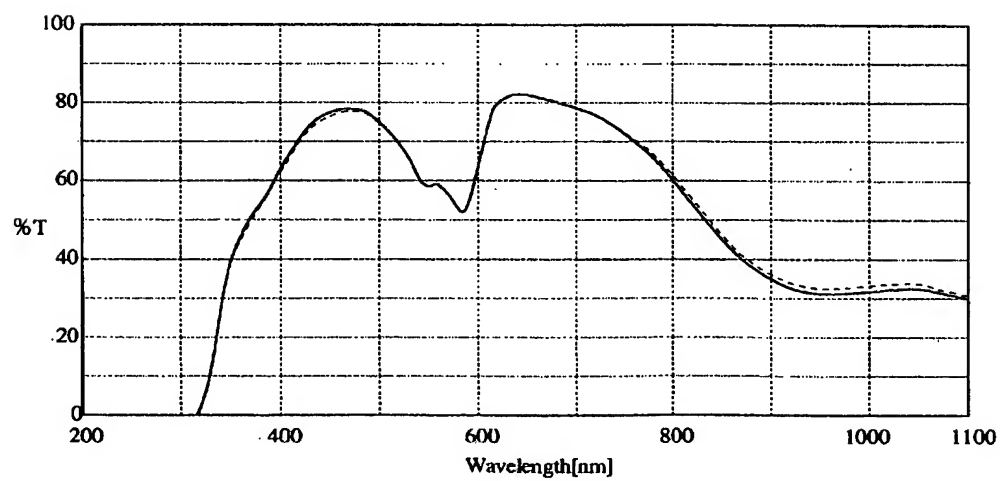
【図 3】



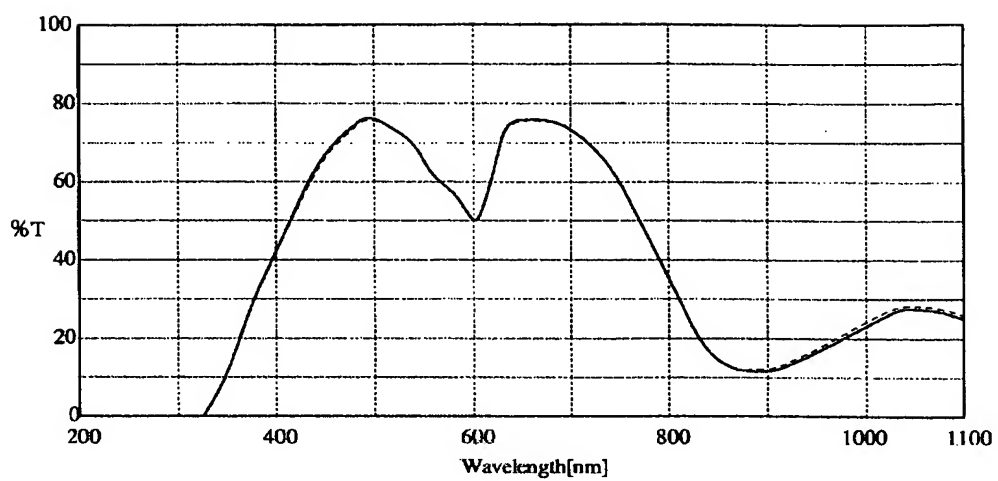
【図 4】



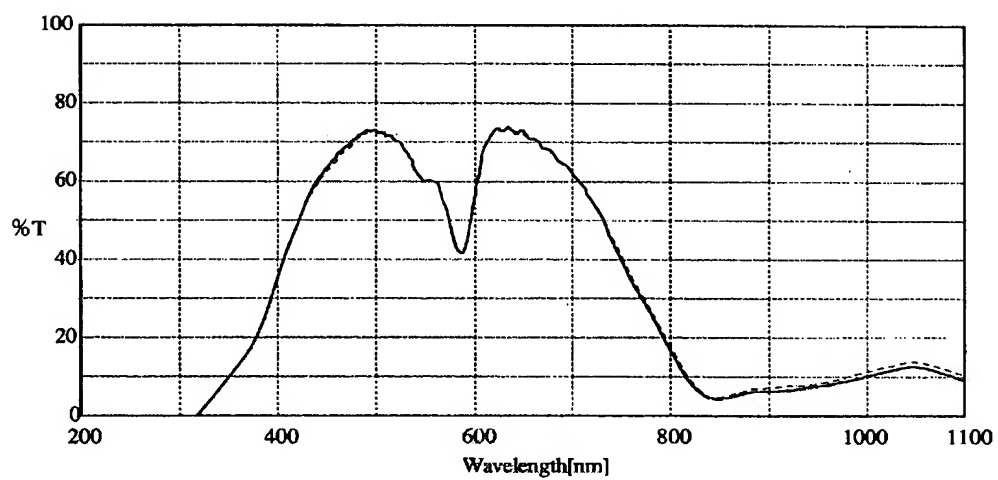
【図 5】



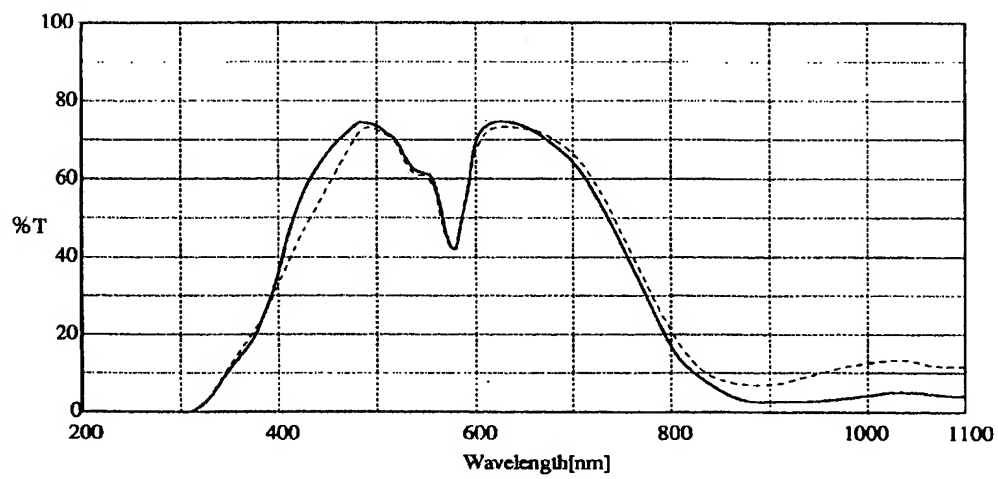
【図 6】



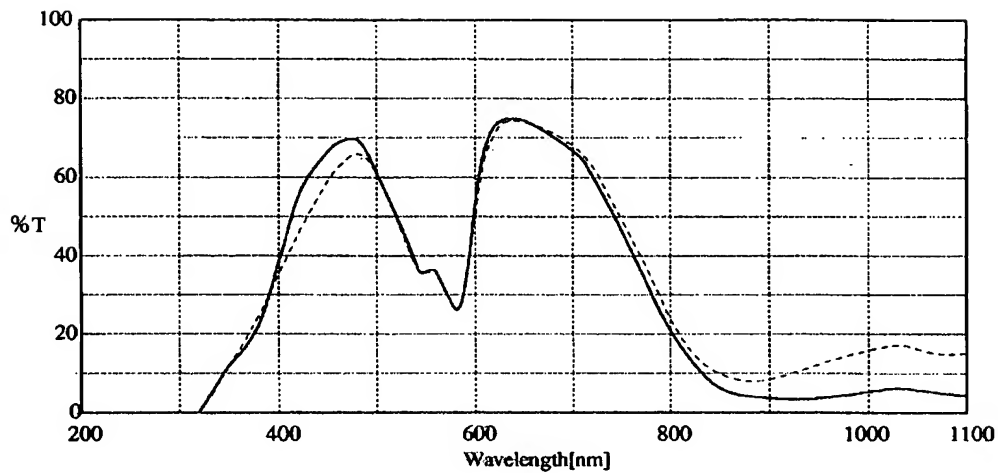
【図 7】



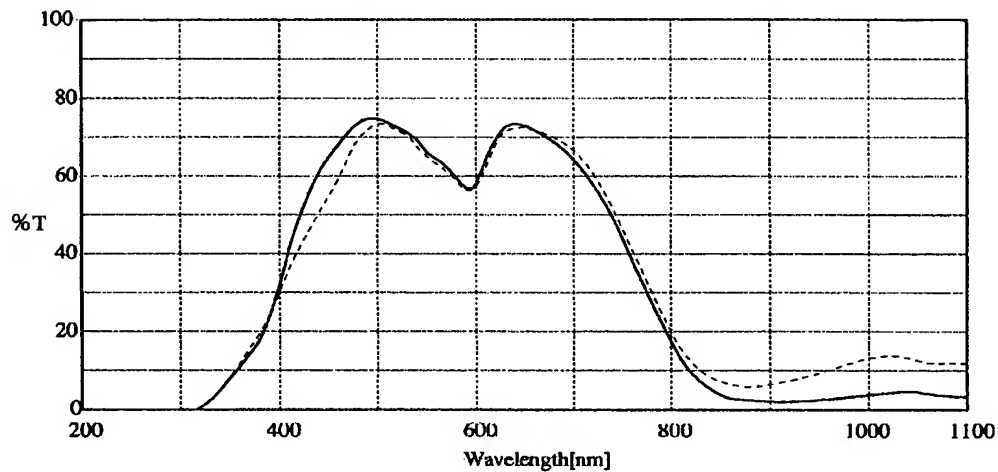
【図 8】



【図9】



【図10】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年1月7日(2002. 1. 7)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項10】 上記透明基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート若しくはポリシクロオレフィンの一種類又は二種類以上よりなるものである請求項1又は2に記載の近赤外吸収材料。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】例えば、特開2000-250420号及び特開2000-275432号公報には、プラズマディスプレイパネルを含む画像表示装置の前面板であって、透明基材上に反射防止層、電磁液シール層、近赤外吸収層及び560乃至620nm波長光の吸収層を積層したものが開示されている。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開 2000-250420 号公報の画像沸用前面板では、560 乃至 620 nm 波長光の吸収層をゼラチンに吸収色素を分散することにより形成しているが、水溶性ゼラチンを使用しているため、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びポリオレフィン等に対しては、塗膜がはじいてしまい、このままでは均一な塗膜形成ができず、加えて、ゼラチン中では熱、湿度などにより近赤外吸収色素が分解されやすく、従って耐候・耐久性が低いという難点があった。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】又、特開 2000-275432 号公報では、560 乃至 620 nm 波長光の吸収色素を PMMA 樹脂に分散することにより画像表示用前面板を形成しているが、この場合も熱、湿度などにより近赤外吸収色素が分解されやすく、従って耐候・耐久性が低いという難点があった。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】又、上記透明基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート若しくはポリシクロオレフィンの一 종류又は二種類以上よりなるものであっても良く、これらを使用した場合、高い耐溶剤性及び耐熱安定性を示し、特にポリエチレンナフタレート若しくはポリシクロオレフィンを使用した場合、ガラスその他の透明基材に貼り付けたときの干渉縞が発生しにくい。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

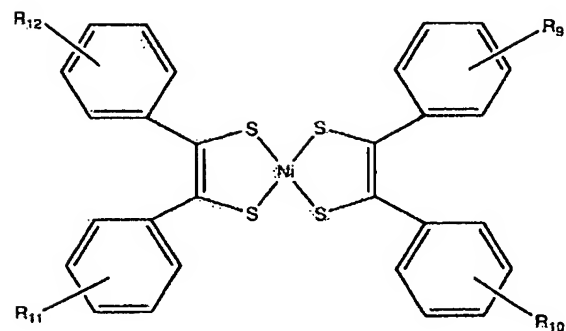
【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明の近赤外線吸収材料で使用する上記近赤外吸収色素には、更に、式 (3)

【化 11】



で表されるジチオールニッケル錯体の少なくとも 1 種以上を添加して近赤外領域の特定波長のみを選択的に大きく吸収できるようにしてもよい。

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】又、上記 550 nm～620 nm を選択的に吸収する色素は、上記粘着剤層又は透明樹脂塗膜若しくは粘着剤層と透明樹脂塗膜の両方に添加する事ができ、その上記粘着剤層又は透明樹脂塗膜に添加する添加量としては、例えば、上記粘着剤若しくは上記透明樹脂に対して 0.0001 重量%乃至 50 重量%という範囲を挙げることができ、更に好ましくは 0.0002 重量%乃至 20 重量%を挙げることができる。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】比較例 2

ジクロロメタン 100 重量部に、ポリメタクリル酸メチル（アクリベット〔商品名三菱レイヨン製〕）樹脂 2.2 重量部、及び、前記式 (1) で表されるジチオールニッケル錯体 0.07 重量部、前記式 (9) で表されるジチオールニッケル錯体 0.2 重量部、前記式 (10) で表されるジイモニウム化合物色素 0.27 重量部及び前記式 (8) で表されるシアニン化合物色素 0.0014 重量部を溶解し、隙間寸法 100 μm のバーコーター（ドクターブレード YD-2 型〔商品名、ヨシミツ精機製〕）を用いてポリエステルフィルム上にキャスト



法にて成膜し、90℃で3分間乾燥させ近赤外吸収材料としてのフィルムを得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】

【表1】

		Y	x	y	$\Delta x$	$\Delta y$
実施例 1	0時間	67.14	0.3028	0.3148		
	500時間	67.02	0.3028	0.3148	0	0
実施例 2	0時間	70.04	0.3011	0.3023		
	500時間	69.94	0.3009	0.3024	-0.0002	-0.0001
実施例 3	0時間	64.99	0.2978	0.3194		
	500時間	65.52	0.2982	0.3199	0.0004	0.0005
実施例 4	0時間	79.11	0.3068	0.3186		
	500時間	79.34	0.3072	0.3191	0.0004	0.0005
実施例 5	0時間	67.51	0.2964	0.2982		
	500時間	67.72	0.2970	0.2988	0.0006	0.0006
実施例 6	0時間	35.90	0.2135	0.2227		
	500時間	35.77	0.2139	0.2233	0.0004	0.0005
実施例 7	0時間	65.26	0.3024	0.3176		
	500時間	65.51	0.3028	0.3183	0.0004	0.0007
比較例 1	0時間	62.36	0.3044	0.3142		
	500時間	62.94	0.3111	0.3272	0.0067	0.0130
比較例 2	0時間	48.52	0.2914	0.2733		
	500時間	49.11	0.2986	0.2855	0.0072	0.0122
比較例 3	0時間	66.27	0.3057	0.3253		
	500時間	66.33	0.3121	0.3389	0.0064	0.0316

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 B 53/00

C 0 9 B 53/00

Z 5 G 4 3 5

57/10

57/10

C 0 9 K 3/00

1 0 5

C 0 9 K 3/00

1 0 5

G 0 2 B 5/22

G 0 2 B 5/22

G 0 9 F 9/00

3 1 3

G 0 9 F 9/00

3 1 3

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA09 CA12 CA14 CA19  
CA23 CA25 CA29  
4F006 AA35 AB35 AB65 AB66 AB68  
BA06 CA08  
4F100 AH03B AH07B AH08B AK01B  
AK02A AK42A AK43A AK45A  
AR00A AR00B BA03 BA07  
BA10A BA10C CC00B EH46  
GB41 JL00 JL11C JN01A  
JN01B JN30B JN30C YY00B  
YY00C  
4H056 CA01 CA02 CA05 CB01 CC02  
CC08 CE03 CE06 DD03 FA05  
4J002 CF061 CF081 CF161 CG001  
EN137 EV306 FD206 FD207  
GR00  
5G435 AA04 AA11 AA12 AA13 AA14  
BB06 GG11 GG31 GG42 HH02  
HH03 KK07